

Japanese Unexamined Utility Model Registration Publication No. 6-16496

Publication Date: March 4, 1994

Inventors: Keiji OKAMOTO et al.

Applicant: TORAY INDUSTRIES

Application No.: 4-55352

Title: The rustproof textile and the rustproof container

[Abstract]

[Constitution] The rustproof textile characterized by containing at least poliamide fiber which includes  $8 \times 10^{-5}$  –  $2 \times 10^{-3}$  equivalence/g fiber of carboxyl group replaced by  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{Cu}^{2+}$ .

The rustproof container characterized by containing poliamid fiber which includes  $8 \times 10^{-5}$  –  $2 \times 10^{-3}$  equivalence/g fiber of carboxyl group replaced by  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{Cu}^{2+}$  in a part of internal surface at least.

[Effect] The rustproof textile which has the outstanding effect which prevents the rust by the gas of the sulfur compound of silverware, and has a suitable high-class feeling in storage of noble metals, and a rustproof receipt implement can be offered.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開実用新案公報 (U)

(11)実用新案出願公開番号

実開平6-16496

(43)公開日 平成 6 年(1994) 3 月 4 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 11/83				
// A 4 5 C 11/00	Z	2119-3B		
D 0 6 M 101:34		7199-3B	D 0 6 M 11/ 04	J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 2 頁)

(21)出願番号 実願平4-55352

(22)出願日 平成 4 年(1992) 8 月 6 日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72)考案者 岡本 敬治

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)考案者 高橋 重朗

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)考案者 岡本 秀宏

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【考案の名称】 防錆布帛および防錆収納具

(57)【要約】

【構成】 $Zn^{2+}$ または $Cu^{2+}$ で置換されたカルボキシル基を $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ 等量/g 繊維含むポリアミド系繊維を少なくとも一部に含有することを特徴とする防錆布帛。 $Zn^{2+}$ または $Cu^{2+}$ で置換されたカルボキシル基を $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ 等量/g 繊維含むポリアミド系繊維を少なくとも内表面の一部に含有することを特徴とする防錆収納具。

【効果】銀製品の硫黄化合物のガスによる錆を防ぐ優れた効果を有し、かつ、貴金属の保管にふさわしい高級感を有する防錆布帛および防錆収納具を提供することができる。

## 【実用新案登録請求の範囲】

【請求項1】  $Zn^{2+}$ または $Cu^{2+}$ で置換されたカルボキシル基を $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ 等量/g 繊維含むポリアミド系繊維を少なくとも一部に含有することを特徴とする防錆布帛。

【請求項2】  $Zn^{2+}$ または $Cu^{2+}$ で置換されたカルボキシル基を $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ 等量/g 繊維含むポリアミド系繊維を少なくとも内表面の一部に含有することを特徴とする防錆収納具。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】



【図1】本考案の防錆布帛の一例の立毛布帛を示す模式的拡大断面図である。

【図2】プラスチック基材にバインダーを介して特定のポリアミド繊維パイルを静電気植毛した防錆収納具の内表面の一例を示す模式的拡大断面図である。

## 【符号の説明】

- 1：特定ポリアミド系繊維
- 2：基布
- 3：バインダー
- 4：基材

【図2】



## 【考案の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本考案は、防錆布帛および防錆収納具に関するものである。さらに詳細には、銀製品の防錆機能を奏する防錆布帛および防錆収納具に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

銀製品は貴金属の一つとして、古くから、装飾品、食器などに広く用いられている。しかし、銀は金や白金と異なり硫黄化合物との反応性が高いため、硫化水素などにさらされると黒褐色の硫化銀となる。一般家庭や店頭においても長期間銀製品を保管していると、硫化水素などにさらされたと同様に、徐々に錆び、黒褐色に変色するという問題があった。

## 【0003】

従来は、硫化水素等の吸着能を有する吸着材等を保管ケース内に入れるなどで対応していたが、銀製品を硫化水素などの硫黄化合物のガスから隔離し、防錆するには当然ながら限界があった。

## 【0004】

## 【考案が解決しようとする課題】

本考案の課題は、銀製品の硫黄化合物のガスによる錆を防ぐ優れた効果を有し、かつ、貴金属の保管にふさわしい高級感を有する防錆布帛および防錆収納具を提供することにある。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本考案の防錆布帛は、次の構成を有する。すなわち、

$Zn^{2+}$ または $Cu^{2+}$ で置換されたカルボキシル基を $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ 等量/g繊維含むポリアミド系繊維を少なくとも一部に含有することを特徴とする防錆布帛である。

## 【0006】

また、本考案の防錆収納具は、次の構成を有する。すなわち、

$Zn^{2+}$ または $Cu^{2+}$ で置換されたカルボキシル基を $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ 等量/g繊維含むポリアミド系繊維を少なくとも内表面の一部に含有することを特徴とする防錆収納具である。

【0007】

以下、さらに詳細に本考案を説明する。

本考案の防錆布帛は $Zn^{2+}$ または $Cu^{2+}$ で置換されたカルボキシル基を $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ 等量/g繊維含むポリアミド系繊維を少なくとも一部に含有するものである。防錆機能をより優れたものとする観点からは当該ポリアミド系繊維を4wt%以上含むのが好ましい。また、貴金属の保管にふさわしい高級感を有するものとする観点からは、立毛布帛または朱子織物とするのが好ましい。この場合、立毛または浮き糸として上記ポリアミド系繊維を用いるのが特に好ましい。

【0008】

本考案において、ポリアミド系繊維とは、ナイロン6、ナイロン66に代表されるポリアミド系ポリマーを基本骨格とする繊維（以下、ナイロン）またはこれらナイロンに第3成分を共重合した変成ポリアミド繊維であってもよい。

【0009】

これらポリアミド系繊維内へのカルボキシル基の導入法としては、アクリル酸モノマーまたはメタクリル酸モノマーでグラフト重合する方法の場合、繊維物性などの特性変化が小さく好ましい。また、カルボキシル基を有するポリマー、たとえば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸やこれらの共重合体などをナイロンポリマーにブレンドした後、紡糸してもよい。また、 $Zn^{2+}$ もしくは $Cu^{2+}$ で置換されたカルボキシル基を有するポリマー、モノマーなどの化合物を繊維あるいは布帛に付与しても良い。この場合には、風合いの粗硬化を防ぐ手段を必要とする場合もある。

【0010】

硫化水素などの硫黄化合物ガスを効率よく吸着し、銀製品の錆変色を防止するのに必要なポリアミド系繊維中のカルボキシル基量は、 $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$

等量/g繊維であり、さらに、カルボキシル基を $Zn^{2+}$ または $Cu^{2+}$ で置換するものである。カルボキシル基量が $8 \times 10^{-5}$ 等量/g繊維より少ないと防錆効果に乏しく、一方、 $2 \times 10^{-3}$ 等量/g繊維を越えると、繊維物性や染色堅牢性の低下が大きく好ましくない。防錆効果の有無、大小は硫化水素吸着性能で判断する事ができ、目安として、初期硫化水素濃度60ppmの場合の吸着率が80%以上であれば本考案の目的を達成し得る。

【0011】

また、カルボキシル基の末端を置換するカチオンとして $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 以外のカチオン、例えば、 $Ag^{+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ を用いるならば、次のような問題がある。すなわち、 $Ag^{+}$ で置換する場合には、一般環境下の室内に放置するだけで変色し、最後には黒褐色となり、変色度合いが極めて大きく、本考案が目的とする銀製品の防錆効果は得られない。また、 $Ni^{2+}$ または $Mn^{2+}$ で置換する場合には、硫化水素などの硫黄化合物ガス吸着能が $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ に比べ劣るため、必要とするカルボキシル基量が多くなり、風合いの粗硬化、繊維物性や染色堅牢性の低下が大きくなる。

【0012】

これに対し、本考案において、 $Zn^{2+}$ でカルボキシル基を置換した場合は、ナイロン繊維の $Zn^{2+}$ による着色はないため、自由な着色が可能であり、また硫化水素などの吸着によって変色しない。一方、 $Cu^{2+}$ で置換した場合は、当該イオンによってナイロン繊維が青色に着色するため、黄色成分の多いたとえばページ等への展開は困難であるが、それ以外の色、特に黒、紺といった濃色への展開においては問題ない。なお、 $Cu^{2+}$ は硫化水素の吸着によって褐色に変色するため、硫化水素吸着能の変化を指示するインジケータとしても機能するので、好ましい。したがって、用途に応じてこれら2種のカチオンを適宜使い分けることができる。

【0013】

本考案の防錆布帛は、陳列棚、食器棚、引出しなどに直接敷く、内側面や棚の裏に貼付する、またはこれらの棚を覆うなどの形態で使用することによって、本考案の目的を達成できる。

## 【0014】

本考案の防錆収納具の外枠を形成する素材としては、プラスチック、木材、陶器等を用いることができる。

## 【0015】

本考案の防錆収納具は防錆機能を効率的に発揮せしめる観点から、少なくとも内表面の一部、好ましくは銀製品が収納される位置および／またはその周辺に特定のポリアミド系繊維を配するものである。

## 【0016】

ポリアミド系繊維を防錆収納具の内表面に付与する方法としては、繊維表面積を大きくして硫化水素などの硫黄化合物ガスの吸着速度および吸着容量を大とするとともに、高級感に富むものとする観点から、起毛布帛をバインダーを介して防錆収納具の内表面に貼りつける、数mmにカットしたポリアミド系繊維を基布を介しまたは収納具内表面に直接植毛するなどが好ましくあげられる。

## 【0017】

起毛布帛としては、例えば、針布などによって立毛した後、カットしたベルベット様布帛、カットしないループ起毛帛、または、サンディングで起毛した布帛などがあり、一方、植毛手段としては、または、数mmにカットしたポリアミド系繊維を、バインダーを介した基布に、静電気を利用して植え付けた後、当該布帛を収納具の内表面に貼りつけてもよい。さらに、収納具の内表面に直接、静電気を利用してポリアミド系繊維を植え付けてもよい。

## 【0018】

本考案の銀製品防錆性および硫化水素吸着性の評価は次の方法によった。

## 【0019】

## &lt;銀製品防錆効果&gt;

田中貴金属工業（株）製純銀券（Ag 99.99）を一辺が約3cmの正方形になる様カットし、一辺が約5cmの正方形試験布に挟み4辺を縫い合わせた。

## 【0020】

次いで、内径30cmのガラス製デシケータの底部に、5%の希硫酸40mlを入れたビーカを置き、次いで、希硫酸の入っているビーカに6%の硫化ナトリ

ウム水溶液を20ml添加する。次ぎに、素早く純銀券を包んだ試験布をデシケータ内の皿上に置き、蓋をする。この状態で、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ に調整された環境下に24時間放置する。

【0021】

放置後の純銀券の変色の程度を視感判定する。

【0022】

＜硫化水素吸着性＞

500mlのポリエチレン製洗浄瓶中の硫化水素濃度が約60ppmになるように、希硫酸と硫化ナトリウム水溶液を加える。次に、3gの試験布を硫化水素濃度が約60ppmになるよう調整したポリエチレン製洗浄瓶に入れ、20分後の残留硫化水素濃度をガステック社製硫化水素検知管No. 4LLを用いて測定する。初期の硫化水素濃度に対する吸着率で示す。

【0023】

硫化水素濃度吸着率(%) = { (初期硫化水素濃度 - 残留硫化水素濃度) / 初期硫化水素濃度 } × 100

以下、実施例によりさらに詳細説明する。

【0024】

【実施例】

〔実施例1、2〕

105デニール36フィラメントと30デニール6フィラメントのナイロン6からなる針布起毛したニット（東レ（株）製）をアクリル酸とメタクリル酸の混合モノマ（混合比1：3）9%owfと過硫酸アンモニウム1%owfとスーパーライトC（三菱ガス化学（株）製）3%owf、浴比1：20なる条件下で室温から1℃/分の速度で80℃まで加熱昇温し、かかる温度で60分間グラフト重合した。グラフト率はナイロン6からなる針布起毛したニットの重量増加率から求めたところ5%であり、カルボキシル基の導入量は $5.7 \times 10^{-4}$ 等量/グラム繊維であった。次いで、被処理布に対して10%のソーダ灰を添加した水溶液中、80℃で30分間処理し、水洗の後、被処理布に対して10%の硫酸亜鉛7水和物を添加した水溶液中、80℃で30分間処理し、水洗乾燥した（実施例1



）。硫酸亜鉛7水和物の代わりに硫酸銅5水和物を用いて処理した（実施例2）。

これら防錆布帛の硫化水素吸着性と銀製品防錆効果の評価に供した。結果を表1に示す。

【0025】

表1から明らかなように、高い硫化水素吸着性を有する実施例1、2で得た防錆布帛は銀製品の防錆効果が大きく、純銀券の変色は認められなかった。

【0026】

また、硫化水素を吸着しても変色しない実施例1は、任意の色に染色や着色が可能であるため、店頭などでの使用に適するものである。

【0027】

一方、硫化水素を吸着し、褐色に変色した実施例2は、洗濯することで褐色成分の除去が可能であり、洗濯で生地の色は薄くなるが、再使用することができた。防錆効果の低下度合や、洗濯の必要な時期を知るうえで、便利なものであった。

【0028】

【表1】

	硫化水素吸着率 %	銀の防錆効果	生地変色
実施例1	92	錆の発生なし	変色なし
実施例2	98	錆の発生なし	外面褐色
比較例1	25	黒褐色に錆た	変色なし
比較例2	7	黒褐色に錆た	変色なし

【比較例1、2】

実施例1と同様にグラフト重合を行い、金属塩での処理を省いた（比較例1）。実施例1と同様のナイロン6からなるグラフト重合を行う前の針布起毛したニット（比較例2）。

【0029】

硫化水素吸着性と銀製品防錆効果の評価に供した。結果を表1に併せて示す。しかし、硫化水素吸着性を持たない比較例1、2の布帛の場合、純銀券は黒褐色に変色していた。

【0030】

【考案の効果】

銀製品の硫黄化合物のガスによる錆を防ぐ優れた効果を有し、かつ、貴金属の保管にふさわしい高級感を有する防錆布帛および防錆収納具を提供することができる。